

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080188

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C08J 7/04

B05D 7/24

B32B 31/28

C08J 7/00

(21)Application number : 10-251180

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 04.09.1998

(72)Inventor : SUGITA YUZO
INUI YOJI

(54) PRODUCTION OF LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a laminated film desirable as a gas barrier film having high adhesiveness by subjecting at least either surface of a film based on a thermoplastic resin to a surface treatment comprising corona discharge in nitrogen and/or carbon dioxide gas atmosphere and a flame plasma treatment and laminating a layer of a resin based on a water-soluble polymer on the treated surface.

SOLUTION: The starting resin for the base film is an olefin resin, especially, polypropylene. It is the most desirable that during the corona discharge treatment, the oxygen concentration in nitrogen and/or carbon dioxide gas is at most 3 vol.%, and the corona discharge treatment density is 10-100 W.min/m². The flame plasma treatment consists of blowing an ionized plasma in a flame of e.g. LPG onto the surface of the base film. Thus, a base film not undergoing blocking, etc., can be obtained. It is desirable that the water-soluble polymer is a polyvinyl alcohol polymer, and the thickness of the resin layer is 0.3-6 μm on account of gas barrier properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80188

(P2000-80188A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 7/04	C E S	C 0 8 J 7/04	C E S P 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 1	B 0 5 D 7/24	3 0 1 C 4 F 0 0 6
B 3 2 B 31/28		B 3 2 B 31/28	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	3 0 3	C 0 8 J 7/00	3 0 3 4 F 1 0 0
	3 0 6		3 0 6
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-251180

(22) 出願日 平成10年9月4日 (1998.9.4)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 杉田 裕三

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 乾 洋治

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 包装用フィルムとして適した、ガスバリア性が良好な積層フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂基材フィルムの少なくとも片面に、窒素および/または炭酸ガス雰囲気下でのコロナ放電処理と、フレイムプラズマ処理よりなる表面処理とを施し、次いで該被処理面に、水溶性高分子を主成分とする樹脂層を積層する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂基材フィルムの少なくとも片面に、窒素および／または炭酸ガス雰囲気下でのコロナ放電処理とフレイムプラズマ処理よりなる表面処理とを施し、次いで該被処理面に、水溶性高分子を主成分とする樹脂層を積層することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装用フィルムとして適した積層フィルムの製造方法に関する。詳しくは、ガスバリア性が良好な積層フィルムの製造方法である。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンフィルムやPETフィルム等の、熱可塑性樹脂フィルムは、熱可塑性である為の良好な加工適性や、フィルムの有する優れた機械強度、透明性、製袋性等の2次加工性等により、広く包装用フィルムとして汎用されている。

【0003】一方、これらの熱可塑性樹脂フィルムの表面へ、ガスバリア性等の機能を付与させる目的でポリビニルアルコール（以下PVAと記す）等の水溶性高分子を積層することが行われているが、特にポリプロピレンフィルム等の表面極性の低いフィルムは接着性不足の為に、生産性の低下や製品に不具合が生じる問題があった。また、かかる接着性を改善するために、コストアップにつながるにも関わらず、アンカーコート剤等による接着層が一般的に設けられている。

【0004】上記問題を解決する手段として、ポリオレフィンフィルムの表面を火炎処理（フレイムプラズマ処理）とコロナ処理の両方よりなる表面処理を施すこと（特開昭55-133959公報、特開昭55-146747等）が提案されている。しかし、特開昭55-133959に開示されている方法は、上記表面処理を施したポリプロピレンフィルムの表面処理面にアイオノマー系ポリオレフィンコポリマーを積層した後、さらにポリ塩化ビニリデンラテックス等のガスバリア機能を有する層を積層しており、実質接着層を必要としており、上記接着層を除いた場合の水溶性高分子との接着性に関しては未だ改良の余地がある。また、かかる文献には、コロナ処理の雰囲気条件に関しては全く記載が無い。

【0005】一方、特開昭55-146747に開示されている方法は、上記表面処理を施したポリオレフィンフィルムの表面処理面に、ビニルピロリドンポリマーを積層した複合フィルムの製造方法であるが、実施例において具体的に開示されている表面処理はコロナ処理だけであり、また、上記コロナ処理は大気下を実施されるものである。このように、大気下でのコロナ処理、更にはここにフレイムプラズマ処理を行ったフィルムについては、水溶性高分子との接着性に関して未だ改良の余地が

ある。

【0006】また、特開平9-111017公報には、熱可塑性樹脂基材フィルムの表面に、実質的に窒素ガス雰囲気下または窒素／炭酸ガス雰囲気下でコロナ放電処理を施し、該表面処理面に水溶性高分子及び無機系層状化合物を主たる構成成分とした塗膜を形成する方法が開示されている。しかし、上記発明はガスバリア性に関してはある程度の改良効果はあるものの、アンカーコート層等の接着層を用いない場合の接着性に関しては、未だ改良の余地がある。

【0007】一方、積層フィルムへの水溶性高分子を主成分とした樹脂層を積層する方法としては、一般にオフラインのコーティングが多用されるため、熱可塑性樹脂基材フィルムとしては、コーティング前にブロッキング等の少ないハンドリング性の良好な特性も要求される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱可塑性樹脂基材フィルムに水溶性高分子を主成分とする樹脂層が、アンカーコート等の接着層を用いないでも強固な接着性で積層され、該積層体の製造過程において、表面処理された熱可塑性樹脂基材フィルムのブロッキング等が少なく、生産性の良好な、積層フィルムの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、熱可塑性樹脂基材フィルムと水溶性高分子を主成分とする樹脂層との強固な接着性を得るために、鋭意研究を重ねてきた。

【0010】その結果、特定の雰囲気下のコロナ放電処理とフレイムプラズマ処理を組み合わせた表面処理を熱可塑性樹脂フィルムに施し、該被処理面に水溶性高分子を主成分とする樹脂層を積層することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち本発明は、熱可塑性樹脂基材フィルムの少なくとも片面に、窒素および／または炭酸ガス雰囲気下でのコロナ放電処理とフレイムプラズマ処理とを施し、該被処理面に、水溶性高分子を主成分とする樹脂層を積層することを特徴とする積層フィルムの製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、熱可塑性樹脂基材フィルムの少なくとも片面に、窒素および／または炭酸ガス雰囲気下でのコロナ放電処理と、フレイムプラズマ処理との両方よりなる表面処理の両方を施すことにより、特別なアンカーコート剤等の接着層を設けずとも、該表面処理面に水溶性高分子を主成分とする樹脂層を直接積層した場合でも該樹脂層が強固に接着し、好適なガスバリア性を有する積層フィルムを得ることができ、その有効性は非常に高いものである。

【0013】本発明に使用される熱可塑性樹脂基材フィルム（以下、基材フィルムともいう）は、主として機械的性質やフィルムの2次加工性等を付与するために必要であり、一般的に市販されている各種の熱可塑性樹脂フィルムが含まれる。かかる基材フィルムの原料樹脂である熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12等のポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体またはそのけん化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール等、およびこれらの共重合体が挙げられる。これらの中で、透明性、2次加工性等を勘案すると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂もしくはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル系樹脂が好ましく、さらに防湿性を勘案するとポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂がより好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。

【0014】また、本発明は、基材フィルムの原料樹脂としてオレフィン系樹脂、就中、ポリプロピレンを使用する場合に特に顕著な効果を発揮する。

【0015】上記基材フィルム原料として使用されるポリプロピレンとしては、プロピレン単独重合体、プロピレンとプロピレン以外のエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体、さらにこれら重合体の混合物が挙げられ、その中でも、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン3元共重合体が好適である。

【0016】また、上記ポリプロピレンの製造方法は、公知の方法が何ら制限なく使用でき、例えば、 $TiCl_3$ 担持型 $TiCl_3$ 、メタロセン系触媒等の公知のポリプロピレン用重合触媒を用いて、上記した単量体を重合する方法が挙げられる。また、上記触媒を用いて重合した後、過酸化合物などで分解する方法を行っても良い。

【0017】上記ポリプロピレンの融点は、示差走査熱測定（以下、DSCと記す）におけるピークトップの測定値が、フィルムの耐熱性を勘案すると、130～165℃であることが好ましく、135～165℃であることがより好ましい。また、メルトフローレート（以下MFRと記す）は、押出し性を勘案すると、0.1～10g/10分であることが好ましく、0.5～5g/10分であることがより好ましい。

【0018】また、上記ポリプロピレンには、本発明の効果を阻害しない程度、他の樹脂を混合することができる。混合する樹脂としては、特に制限されないが、一般的にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の1種または2種以上の単独重合体および共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン系ワックス、ポリオレフィン系エラストマー、または石油樹脂、テルペン樹脂等の炭化水素系樹脂、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリル酸モノマーとの共重合体、またはこれらの重合体の2種以上の混合物を挙げることができる。

【0019】本発明の熱可塑性樹脂基材フィルムに、ポリプロピレンが用いられる場合、該基材フィルムは、単層フィルムでも積層フィルムでも良い。具体的に例示すると、プロピレン単独重合体を主成分とした単層フィルム、プロピレン単独重合体を主成分とした層と、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのランダム共重合体を主成分とした層との積層フィルム等が挙げられる。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂基材フィルムは、未延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれでも良いが、機械的性質、2次加工性等を勘案すると、二軸延伸フィルムであることが好ましい。基材フィルムの厚みは特に制限されないが、一般的には1～500 μm の範囲で適宜選択される。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂基材フィルムには、必要に応じて帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、滑剤、滑り性付与およびアンチブロッキング性付与を目的とした界面活性剤等の公知の添加剤を配合しても良い。本発明の熱可塑性樹脂基材フィルムは、包装用途、特にガスバリアフィルムとして好適に使用されることを勘案すると透明であることが好ましく、ヘイズ値が15%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

【0022】本発明の表面処理工程は、以下の特定のコロナ放電処理とフレイムプラズマ処理とを実施することによって行われる。上記処理の順序は、特に制限されないが、水溶性高分子との接着性を勘案すると、該特定のコロナ放電処理の後にフレイムプラズマ処理を行うことが好ましい。

【0023】本発明において、コロナ放電処理は、熱可塑性樹脂基材フィルムの少なくとも片面に窒素および/または炭酸ガス雰囲気下でコロナ放電処理を施すことによって行われる。コロナ放電処理は例えば公知のコロナ放電処理機を用い、発生させたコロナ雰囲気中に熱可塑性樹脂基材フィルムを通過させることにより行われる。かかるコロナ放電処理時の雰囲気は、窒素および/または炭酸ガス雰囲気であることが必要であり、経済性を勘案すると窒素雰囲気であることが好ましい。

【0024】また、実質窒素および/または炭酸ガス雰

困気下での酸素濃度は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性を勘案すると、5容量%以下であることが好ましく、3容量%以下であることがより好ましい。

【0025】更に、電圧×電流／（電極幅×フィルム走行速度）（ $W \cdot \min / m^2$ ）によって算出されるコロナ放電処理密度は、 $1 \sim 200 W \cdot \min / m^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 150 W \cdot \min / m^2$ であることがより好ましく、 $10 \sim 100 W \cdot \min / m^2$ であることがさらに好ましい。処理密度が $1 W \cdot \min / m^2$ より低い場合は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性が低下するために好ましくなく、 $200 W \cdot \min / m^2$ より高い場合は熱可塑性樹脂基材フィルム同士のブロッキングが発生するために好ましくない。

【0026】本発明において、熱可塑性樹脂基材フィルムのコロナ放電処理後の被処理面の濡れ指数としては、コロナ放電処理を先に行う場合には、 $35 \sim 55 mN / m$ であることが好ましく、 $38 \sim 50 mN / m$ であることがより好ましく、 $40 \sim 48 mN / m$ であることがさらに好ましい。濡れ指数が $35 mN / m$ より小さい場合は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性が低下するために好ましくなく、 $55 mN / m$ より高い場合は熱可塑性樹脂基材フィルム同士のブロッキングが発生し、またフィルムの幅方向に対して処理度の異なる処理ムラが発生するために好ましくない。該処理ムラは、コート時のコートムラや接着強度ムラの要因となるために好ましくない。

【0027】一方、コロナ放電処理を後に行う場合には、コロナ放電処理後の最終的な被処理面の濡れ指数としては、 $40 \sim 65 mN / m$ であることが好ましく、 $43 \sim 60 mN / m$ であることがより好ましく、 $45 \sim 58 mN / m$ であることがさらに好ましい。濡れ指数が $40 mN / m$ より低い場合は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性が低下するために好ましくなく、 $65 mN / m$ より高い場合は熱可塑性樹脂基材フィルム同士のブロッキングおよび処理ムラが発生するために好ましくない。

【0028】本発明において、フレームプラズマ処理工程は、天然ガス、LPG、プロパンガス、ブタンガス等をバーナー等により燃焼させた時に生じる火炎内のイオン化したプラズマを、熱可塑性樹脂基材フィルムの表面に吹き付けることにより実施できる。

【0029】バーナー出力／（バーナー幅×フィルム走行速度）（ $kcal / m^2$ ）によって算出されるフレームプラズマ処理強度は、 $1 \sim 15 kcal / m^2$ であることが好ましく、 $2 \sim 10 kcal / m^2$ であることがより好ましく、 $3 \sim 8 kcal / m^2$ であることがさらに好ましい。

【0030】上記処理強度が $1 kcal / m^2$ より低い場合は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性が低下するために好ましくなく、 $15 kcal / m^2$ より

高い場合は熱可塑性樹脂基材フィルムが熱収縮によるシワが発生するために好ましくない。

【0031】また、バーナー装置と被処理物である熱可塑性樹脂基材フィルム表面との距離は、フレームの大きさによって異なるが、通常 $10 \sim 100 mm$ の範囲で適宜選択される。フレームの内炎の先端から被処理物である熱可塑性樹脂基材フィルム表面との距離は、処理レベルの安定性等を勘案すると、 $1 \sim 5 mm$ であることが好ましく、 $1 \sim 3 mm$ であることがより好ましい。

【0032】また、フレームプラズマ処理時のフィルムの温調に関しては、フィルムの片面に冷却ロールを接触させた状態で、該フィルムの反対面に、フィルムが走行状態でフレームプラズマを吹き付ける方法が一般的である。冷却ロールの温度としては、室温 $\sim 60^\circ C$ の範囲から適宜選択され、 $30 \sim 45^\circ C$ であることが好ましい。

【0033】本発明において、熱可塑性樹脂基材フィルムのフレームプラズマ処理後の被処理面の濡れ指数としては、フレームプラズマ処理を先に行う場合には、 $35 \sim 60 mN / m$ であることが好ましく、 $38 \sim 58 mN / m$ であることがより好ましく、 $40 \sim 55 mN / m$ であることがさらに好ましい。濡れ指数が $35 mN / m$ より小さい場合は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性が低下するために好ましくなく、 $65 mN / m$ より高い場合は、熱可塑性樹脂基材フィルムの熱収縮によるシワが発生するためや、熱可塑性樹脂基材フィルム同士のブロッキングが発生するために好ましくない。

【0034】一方、フレームプラズマ処理を後に行う場合には、フレームプラズマ処理後の最終的な被処理面の濡れ指数としては、 $40 \sim 68 mN / m$ であることが好ましく、 $43 \sim 65 mN / m$ であることがより好ましく、 $45 \sim 63 mN / m$ であることがさらに好ましい。濡れ指数が $40 mN / m$ より低い場合は、水溶性高分子を主成分とする樹脂層との接着性が低下するために好ましくなく、 $68 mN / m$ より高い場合は熱可塑性樹脂基材フィルム同士のブロッキングが発生するために好ましくない。

【0035】熱可塑性樹脂基材フィルムの被処理面の表面粗さ（Ra値）は、接着性を勘案すると、 $0.5 \sim 100 nm$ であることが好ましく、 $1 \sim 80 nm$ であることがより好ましく、 $3 \sim 50 nm$ であることがさらに好ましい。

【0036】本発明において、水溶性高分子とは、常温で水に完全に溶解もしくは微分散可能な高分子が、特に制限なく使用される。該水溶性高分子を具体的に例示すると、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、一酸化炭素-エチレン系共重合体からなるポリケトン還元して得たポリアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、デキストリン等のでんぷん類、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、

ポリメタクリル酸、またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体等のビニル系共重合体、あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基等による官能基変性重合体等が挙げられる。

【0037】これらの中で、ポリビニルアルコール系重合体およびその誘導体が好ましく、さらに、けん化度75モル%以上のポリビニルアルコール、全水酸基の40モル%以下がアセタール化されているポリビニルアルコール、ビニルアルコール単位が60モル%以上であるエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下EVOHと記す）等の共重合ポリビニルアルコールがより好ましい。

【0038】ポリビニルアルコールおよびその誘導体の重合度は、ガスバリア性や加工性を勘案すると、100～5000であることが好ましく、500～3000であることがより好ましい。

【0039】本発明に使用される水溶性高分子を主成分とする樹脂層中には、上記水溶性高分子の配合割合が、ガスバリア性や本発明の効果を勘案すると、40wt%以上であることが好ましく、50wt%以上であることがより好ましく、60wt%以上であることがさらに好ましい。水溶性高分子以外の成分としては、特に制限されないが、無機微粒子や無機系層状化合物等の無機化合物が挙げられる。具体的には、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ジルコニア、リン酸カルシウム等の無機微粒子、モンモリロナイト、カオリナイト、ハロイサイト、パーミキュライト、ディッカイト、ナクライト、アンチゴライト、パイロフィライト、ヘクトライト、パイデライト、マーガライト、タルク、テトラシリリクマイカ、白雲母、金雲母、緑泥石等の無機層状化合物が挙げられる。

【0040】上記無機化合物と水溶性高分子は、互いに分散混合された状態であっても、さらに架橋剤等により架橋された状態であっても良い。また、水溶性高分子の分子鎖間、及び/または基材フィルム接触面とは反対面の水溶性高分子表面に、ゾルーゲル法等によりシロキサン結合が2次元乃至は3次元的に形成されたものであっても良い。架橋剤としては特に限定されないが、具体的には、チタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、メラミン系カップリング剤、エポキシ系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤、銅化合物、ジルコニア化合物等が挙げられる。

【0041】水溶性高分子を主成分とする樹脂としては、公知の樹脂組成物、例えば、特開平4-345841号、特開平6-93133号、特開平8-99390号、特開平8-245816、特開平9-111017号、特開平9-194667号、特開平9-278968号、特開平9-202843号等の公報記載の樹脂組成物が挙げられる。

【0042】本発明における水溶性高分子を主成分とす

る樹脂層の厚みは、特に限定されないが、ガスバリア性を勘案すると0.1～10 μ mであることが好ましく、0.3～6 μ mであることがより好ましい。

【0043】本発明において、熱可塑性樹脂基材フィルムの製膜方法としては、公知の方法が制限なく使用される。具体的には、熱可塑性樹脂を熔融押し後冷却して未延伸フィルムを得るTダイ法、チューブラー法や、さらに延伸して延伸フィルムを得る方法が挙げられる。機械物性等を勘案すると延伸フィルムであることが好ましい。

【0044】上記延伸方法としては、縦または横1軸延伸法、縦横逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法、圧延法、カレンダー成形により製膜したシートを引き続き少なくとも一方向に延伸する方法等が挙げられる。これらの延伸方法の中で、厚薄精度や機械物性等を勘案すると、縦横逐次2軸延伸法、テンター法同時2軸延伸法が好ましい。

【0045】また、熱可塑性樹脂基材フィルム上に、水溶性高分子を主成分とした樹脂層を積層する積層方法としては、具体的に例示すると押し出しラミネート法、縦一軸延伸シート上に熔融樹脂をラミネートした後横延伸を行うインラインラミネート法、溶液または溶媒分散コーティング法等が挙げられる。

【0046】これらの中で、高速で薄膜コートすることを勘案すると、水溶性高分子を主成分とした樹脂を各種溶媒に溶解または分散させたコート液をグラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キッスコート、ダイコート、メタリングバーコート、チャンバードクター併用グラビアコートすることが好ましい。コーティング法においても、縦一軸延伸シート上にコートした後横延伸を行ったり、又は延伸加工後引き続いてコートするインラインコートや、オフラインコートのどちらを採用しても良い。乾燥条件の制御のし易さ、小回り等を勘案するとオフラインコートが好ましい。

【0047】水溶性高分子を主成分とした樹脂を含むコート液は、溶媒に該樹脂成分を均一に溶解もしくは分散させたコート液が好ましい。溶媒としては、水または水/低級アルコール混合溶媒が用いられるが、接着性および生産性を勘案すると水/低級アルコール混合溶媒を用いることが好ましい。低級アルコールとしては、炭素数が1～3のアルコール性化合物であり、具体的にはメタノール、エタノール、n-またはイソプロパノールが好ましい。水/アルコールの混合比率は、重量比で99/1～20/80の範囲から適宜選択される。

【0048】また、上記コート液中には、熱可塑性樹脂基材フィルムへのコート適性を高めるために、コート液の安定性が阻害されない範囲で、他の水溶性有機化合物を添加しても良い。具体的には、溶媒として使用される上記低級アルコール以外に、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソル

ブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体、グリセリン、ワックス類等の多価アルコール類、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類、水性イソシアネート、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂等の水性アンカーコート剤が挙げられる。

【0049】コート液のpHは、コート液の安定性を勘案すると、pH2~11であることが好ましい。

【0050】コート液の調整方法は、特に制限されないが、水溶性高分子を溶媒に均一に溶解もしくは分散させた後、該水溶性高分子以外の成分を均一に溶解もしくは分散させた液状物とを混合させる方法等が挙げられる。

【0051】本発明の積層フィルムの用途としては、特に制限されないが、ガスバリアフィルム等の食品包装用フィルムとして好適である。

【0052】

【発明の効果】本発明の積層フィルムの製造方法は、特定の表面処理を熱可塑性樹脂基材フィルムの表面に施すことにより、ブロッキング等のないハンドリング適性に優れた表面処理基材フィルムを得ることができ、さらに水溶性高分子を主成分とした樹脂層と積層した際に、特別なアンカーコート剤等の接着層を設けずとも、強固な接着性を有する。従って、本発明の方法によって得られる積層フィルムは、ガスバリアフィルムとして好適であるだけでなく、広く食品包装用フィルムとして有用である。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

燃料	; 天然ガス (空気混合)
バーナー出力	; 500~1300 kcal/インチ/h r (バーナー幅1インチ、1時間当たりの燃焼加熱量)
フレーム内炎-フィルム表面間距離	; 2mm
フィルム走行速度	; 100m/分
冷却ロール温度	; 38℃
有効処理幅	; 600mm

(6) ブロッキング

2枚の基材フィルム(12×12cm)の表面処理面と反対面を重ね合わせ、全面に10kgの荷重をかけた状態で、50℃、湿度90%RHの雰囲気下24時間放置した。幅30mm、長さ40mmの重なり部分とチャックの掴みしろ(上下チャックにそれぞれフィルム1枚づ

【0054】尚、以下の実施例及び比較例における樹脂及びフィルム物性、表面処理法等については下記の方法により行った。

【0055】(1) DSCによる主ピークの測定
約5~6mgの試料を秤量後、アルミパンに封入し、示差熱量計にて20ml/minの窒素気流中で室温から235℃まで昇温し、この温度で10分間保持し、次いで10℃/minで室温まで冷却する。この後、昇温速度10℃/minで得られる融解曲線より、主ピークを測定した。

【0056】(2) メルトフローレート (MFR)

JIS K7210に準拠して測定した。

【0057】(3) 透明性 (ヘイズ)

JIS K6714に準拠して測定した。

【0058】(4) コロナ放電処理

春日電機社製コロナ放電処理テスト機を用い、以下の条件で表面処理を行った。

【0059】

導入気体	; 窒素
酸素濃度	; 5容量%以下
フィルム走行速度	; 10m/分
電極	; クォーツ電極
電極-フィルム間距離	; 1.0mm
ジェネレータ	; 春日電気社製 AGI-020
処理温度	; 23℃
有効処理幅	; 300mm

(5) フレームプラズマ処理

フリン・バーナー社(米)製フレームプラズマ処理テスト機を用い、以下の条件で表面処理を行った。

【0060】

つ掴む)が残るようにサンプルを切り出し、引張試験機(引張速度; 100mm/分、チャック間距離40mm)によりせん断剥離強度を測定し、表1に従いブロッキング性を評価した。

【0061】

【表1】

表 1

せん断剥離強度 g/cm^2	評価
10未満	◎
10以上30未満	○
30以上	×

【0062】(7) 処理ムラ

基材フィルム表面処理面の幅方向に、幅約20mm、長さ約200mmとなるようぬれ試薬を塗り、約2秒後の最小ぬれ幅と最大ぬれ幅の比（最小ぬれ幅/最大ぬれ幅）により評価した。評価場所を変え、5回測定 of 平均値を取り、上記比が0.6未満を処理ムラ有りとして評価した。

【0063】(8) 表面粗さ (Ra)

デジタルインストルメンツ社製、走査型プローブ顕微鏡 (Nano Scope IIIa) を用い、以下の条件で測定し、数回の平均値により中心線表面粗さを求めた。

【0064】

モード ; タッピングモードAFM
走査範囲 ; $10\mu m \times 10\mu m$
探針半径 ; 5~10nm
探針材質 ; 単結晶シリコン
走査速度 ; 1.5Hz
カンチレバーの自由振幅 ; 1.5V
カンチレバーのセットポイント ; 1.1~1.3V
カンチレバーの共振周波数 ; 300kHz

(9) 酸素バリア性

JIS K7126 B法に準じて、酸素透過率測定装置 (moco n社製; OX-TRAN100) を用いて測定した。測定条件は、27℃で行った。

【0065】(10) 接着性

a 法) バーコーターにて基材フィルム表面に、コート厚み5 μm (乾燥時) となるようにマニュアルコートし、乾燥させた。室温で1日以上放置後、得られた積層フィルムのコート面の中心に、フィルムの流れ方向と直角方向に幅約30mmの切り込みを入れた。上記コート面上の切り込み部より、フィルムの流れ方向へ、長さ約50mmのセロハン粘着テープ (ニチバン株式会社製) を貼り、指で圧着させた後、上部90度方向への剥離試験を行った。測定部を変え、10回行ない表1に従い評価した。

【0066】

【表2】

表 2

コート層 / 基材間剥離回数	評価
0	◎
1~2	○
3以上	×

【0067】b 法) バーコーターにて基材フィルム表面に、コート厚み5 μm (乾燥時) となるようにマニュアルコートし、乾燥させた。室温で1日以上放置後、得られた積層フィルムの流れ方向に、幅15mmのサンプルを切り出し、引張試験機により180°剥離試験を行った。チャック間20mm、引張速度100m/分の条件で、測定部位を変え3回以上行い剥離強度の平均値を得た。

【0068】実施例1

表3、4に示す添加剤を含んだ樹脂をTダイ押し機を用いて、280℃で加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により5倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により8倍に横延伸した。その後、フィルムの片面にまず窒素ガス雰囲気下でコロナ放電処理 (処理密度; 90W \cdot min/m²) を行い、次にフレームプラズマ処理 (処理強度; 6.8kcal/m²) を行い、20 μm の表面処理基材フィルムを得た。得られた基材フィルムの表面処理面に、40℃に加熱したEvOHコート剤 (日本合成化学工業社製; ソアノール20L) をバーコーターによりマニュアルコートし、100℃で5分間乾燥させ、さらに室温で一日以上放置し積層フィルムを得た。各種評価結果を、表4、5に示した。

【0069】実施例2

表3、4に示す添加剤を含んだ樹脂を用いること、表4に示した表面処理を行うこと以外は、実施例1と全く同様にして積層フィルムを得た。実施例1と同様に評価し、結果を表4、5に示した。

【0070】実施例3

表4に示した表面処理を行うこと以外は、実施例1と全

く同様にして積層フィルムを得た。実施例1と同様に評価し、結果を表4、5に示した。

【0071】実施例4

多層Tダイ押し機を用いて、270℃で加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により5倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により8倍に横延伸し、C/B/C構成の30μm(2/26/2μm)の基材フィルムを得た。その後、表4に示した表面処理を行い、実施例1と同様にして、積層フィルムとし評価した。結果を表4、5に示した。

【0072】実施例5

コート剤として、PVA(日本合成化学工業社製；ゴーセノールNL-05ケン化度98.5%以上)の10wt%水/イソプロパノール溶液(水：イソプロパノール

容量比；9：1)を用いること、表4に示した表面処理を行うこと以外は、実施例1と全く同様にして積層フィルムを得た。実施例1と同様に評価し、結果を表4、5に示した。

【0073】比較例1

表4に示した表面処理を行うこと以外は、実施例5と全く同様にして積層フィルムを得た。実施例5と同様に評価し、結果を表4、5に示した。

【0074】比較例2、3

表4に示した表面処理を行うこと以外は、実施例1と全く同様にして積層フィルムを得た。実施例1と同様に評価し、結果を表4、5に示した。

【0075】

【表3】

表3

	樹脂	MFR g/10分	共重合組成 モル%	DSCヒートアップ ℃	添加剤 帯電防止剤 アナログ帯電防止剤 重量部 重量部	
A	ポリプロピレン	2	—	160	—	M；0.05
B	ポリプロピレン/ラダ共重合体	3	C2；1	156	X；0.3 Y；0.3	M；0.05
C	ポリプロピレン/ラダ共重合体	5	C2；4.5	138	—	M；0.1

M；球状メラミン樹脂

X；メチルシラン/47シ

Y；グリセリン/ステアレート

【0076】

【表4】

表4

	樹脂	表面処理順・条件・Xf指数 nm/n	処理ムラ	表面粗さ Ra	ブローン
実施例1	A	①N処理(90) 45 ②F処理(6.8) 56	無	4.0	◎
実施例2	B	①F処理(6.8) 48 ②N処理(90) 55	無	3.9	◎
実施例3	A	①F処理(6.0) 38 ②NC処理(80/20 90) 48	無	3.6	◎
実施例4	B/C	①N処理(100) 52 ②F処理(6.8) 62	無	5.0	○
実施例5	B	①N処理(90) 45 ②F処理(7) 58	無	4.0	◎
比較例1	B	N処理(250) 64	有	5.5	×
比較例2	A	F処理(6.8) 52	無	3.5	◎
比較例3	A	①C処理(90) 40 ②F処理(6.8) 55	無	2.0	◎

C処理 ; 空気雰囲気下コロナ放電処理 () 内 処理密度 $w \cdot \text{min}/\text{m}^2$

N処理 ; 窒素雰囲気下コロナ放電処理 () 内 処理密度 $w \cdot \text{min}/\text{m}^2$

NC処理 ; 窒素/炭酸ガス雰囲気下コロナ放電処理

() 内 ガス容量混合比 処理密度 $w \cdot \text{min}/\text{m}^2$

F処理 ; フレームプラズマ処理 () 内 処理強度 kcal/m^2

【0077】

【表5】

表 5

実施例	コート層		酸素透過性 cc/m ² ・day・atm	接着性	
	樹脂	厚み μm		a法	b法 g/15mm
実施例 1	EvOH	5	4	◎	剥離不能
実施例 2	EvOH	5	4	◎	125
実施例 3	EvOH	5	4	○	110
実施例 4	EvOH	5	4	◎	剥離不能
実施例 5	PVA	5	1	◎	110
比較例 1	PVA	5	2	×	40
比較例 2	EvOH	5	5	×	30
比較例 3	EvOH	5	5	×	60

剥離不能：基材フィルムとコート層界面付近で剥がれていかず、すぐに塗膜切れになる

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月2日（1999. 9. 2）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装用フィルムとして適した積層フィルムの製造方法に関する。詳しくは、ガスバリア性が良好な積層フィルムの製造方法である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】一方、特開昭55-146747に開示されている方法は、上記表面処理を施したポリオレフィンフィルムの表面処理面に、ビニルピロリドンポリマーを積層した複合フィルムの製造方法であるが、実施例において具体的に開示されている表面処理はコロナ処理であり、また、上記コロナ処理は大気下に実施されるも

のである。このように、大気下でのコロナ処理、更にはフレームプラズマ処理を行ったフィルムについては、水溶性高分子との接着性に関して未だ改良の余地がある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、熱可塑性樹脂基材フィルムの少なくとも片面に、窒素および/または炭酸ガス雰囲気下でのコロナ放電処理と、フレームプラズマ処理との両方よりなる表面処理を施すことにより、特別なアンカーコート剤等の接着層を設けずとも、該表面処理面に水溶性高分子を主成分とする樹脂層を直接積層した場合でも該樹脂層が強固に接着し、好適なガスバリア性を有する積層フィルムを得ることができ、その有効性は非常に高いものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、本発明は、基材フィルムの原料樹脂としてオレフィン系樹脂、なかでも、ポリプロピレンを使用する場合に特に顕著な効果を発揮する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】(8) 表面粗さ (Ra)
デジタルインスツルメンツ社製、走査型プローブ顕微鏡 (NanoScope IIIa) を用い、以下の条件で測定し、数回の平均値により中心線表面粗さを求めた。なお、本発明のフィルムの被処理面の表面粗さ (Ra 値) は、0.5～100nmの範囲を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 BB49X CA42 DA04 DB31
DB36 DC36 EA06 EA07 EB19
4F006 AA02 AA12 AA13 AA15 AA16
AA17 AA19 AA35 AA36 AA38
AA39 AA40 AB03 AB20 AB24
BA01 BA05 BA12 CA07 DA03
DA04 EA03
4F073 AA01 AA05 BA08 BA09 BB01
CA01 CA21 CA63 CA64 HA14
4F100 AK01A AK01B AK07 AK69
AT00A BA02 BA10A BA10B
CC01 EJ37 EJ52 EJ55 EJ58
EJ64 GB15 JB09B JB16A
JD02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.